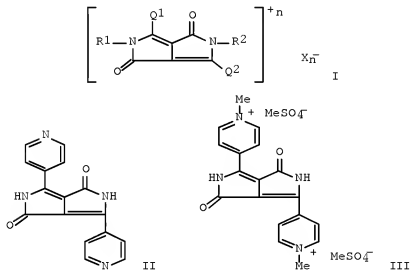


TITLE: Preparation of electrochromic diketopyrroles for electrochromic display devices  
 INVENTOR(S): Mizuguchi, Jin; Iqbal, Abul; Giller, Gerald  
 PATENT ASSIGNEE(S): Ciba-Geigy A.-G., Switz.  
 SOURCE: Ger. Offen., 10 pp.  
 CODEN: GWXXBX  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: German  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 4435211	A1	19950427	DE 1994-4435211	19940930 <--
PRIORITY APPLN. INFO.:			CH 1993-2978	A 19931004 <--
OTHER SOURCE(S):	MARPAT	123:83351		

GI



AB The title compds. [I; Q1 = (un)substituted quaternary N-heteroarom.-bound hydrocarbon; Q2 = Q1, (un)substituted aryl; R1, R2 = H, alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, (un)substituted Ph, (un)substituted PhCH2, etc.; X = mono-basic acid anion; n = 1, 2], useful in electrochromic display devices, are prepared. Thus, diketopyrrole, II, was reacted with di-Me sulfate, producing an electrochromic salt, III, which, in an electrochromic display device with K4Fe(CN)6 and Na hypophosphite at 1.5V for 1 s, demonstrated a contrast ratio (560 nm) of 8 and a useable lifetime without contrast reduction of >1000 cycles.

IT 164790-20-9P  
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (preparation of electrochromic diketopyrroles for electrochromic display devices)

RN 164790-20-9 CAPLUS



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 44 35 211 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 35 211.5  
22 Anmeldetag: 30. 9. 94  
43 Offenlegungstag: 27. 4. 95

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 07 D 487/04  
C 09 K 9/02  
// (C07D 487/04,  
209:00,209:32) C07D  
213/20,221/06,  
215/04,215/10

DE 44 35 211 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
04.10.93 CH 2978/93

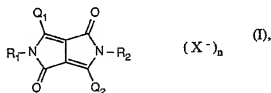
71 Anmelder:  
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

72 Vertreter:  
Klingsseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwältin, 80331 München

73 Erfinder:  
Mizuguchi, Jin, Dr., Fribourg, CH; Iqbal, Abul, Dr.,  
Arconciel, CH; Giller, Gérard, Bulle, CH

54 Substituierte Diketopyrrole und elektrochrome Stoffzusammensetzungen

57 Verbindungen der Formel I  
(+)<sub>n</sub>



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> z. B. Wasserstoff oder Methyl bedeutet und Q<sub>1</sub> ein über ein Kohlenstoffatom gebundener quaternärer N-heteroaromatischer Rest mit 5 bis 21 C-Atomen und einer (=N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>)) Gruppe darstellt;

Q<sub>2</sub> unabhängig die Bedeutung von Q<sub>1</sub> hat oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Cyanoalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert sind; R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl ist;

X<sup>-</sup> das Anion einer einbasigen Säure bedeutet; und n 1 oder 2 ist.

Die Verbindungen eignen sich als elektrochrome Materialien in Anzeige-Systemen.

DE 44 35 211 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 95 508 017/496

9/31

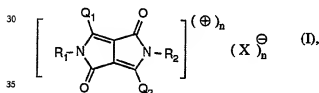
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit N-Heteroarylresten substituierte Diketopyrrolopyrrole, deren Herstellung, Stoffzusammensetzungen enthaltend a) die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrole, b) mindestens ein Hilfsredoxsystem, c) mindestens ein Leitsalz und d) Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, die Verwendung dieser Stoffzusammensetzungen als elektrochrome Materialien in Anzeige-Systemen und optisch transparenten Scheiben mit veränderbarer Transmission, sowie ein Verfahren zur Herstellung elektrochromer Anzeige-Systeme.

Aus der US-A-5 169 953 sind elektrochrome Stoffzusammensetzungen bekannt, die ein substituiertes Diketopyrrolopyrrol, ein Hilfsredoxsystem und ein Leitsalz enthalten, die für mehrfarbige elektrochrome Anzeigen verwendet werden können. Die dort vorgeschlagenen Verbindungen besitzen nur eine geringe Löslichkeit in Wasser bzw. in wäßrigen organischen Lösungsmittelgemischen, was als nachteilig empfunden wird. Es lassen sich dadurch nur niedrig konzentrierte Lösungen erreichen, wodurch ein nur niedriger Bildkontrast erzielt werden kann. Ein weiteres Problem dieser Systeme ist ihre nicht vollständige Reversibilität, so daß sie nach einiger Zeit verbraucht sind und ersetzt werden müssen. Die Spannungsdifferenz, die zwischen den beiden Elektroden besteht, muß sehr genau eingehalten werden. Eine nur wenig erhöhte Spannungsdifferenz führt zu einer teilweisen Irreversibilität des Systems. Wenn die Bilder längere Zeit bei angelegter elektrischer Spannung aufrechterhalten werden, kommt es zu Kontrastverlusten und Zersetzung der elektrochromen Stoffzusammensetzung.

Es wurde nun gefunden, daß diese unerwünschten Eigenschaften mit den N-Heteroaryl substituierten Diketopyrrolopyrrolen nicht auftreten. Man beobachtet sogar eine höhere Reversibilität und damit höhere Zyklauszahlen. Ferner ist die Empfindlichkeit gegenüber höheren Spannungsschwankungen wesentlich geringer und das Bild läßt sich ohne Verlust an Kontrast über lange Zeit unter der angelegten Spannung aufrechterhalten. Es wurde zusätzlich gefunden, daß das Bild beim Abschalten der Spannung noch eine gewisse Zeit erhalten bleibt, was mit dem Begriff der Erinnerungsfähigkeit beschrieben wird. Diese Eigenschaft ist ebenfalls von Vorteil, da für die Wiederauffrischungszyklen eines bestehenden Bildes ein längerer Zeitraum zur Verfügung steht.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel I



worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Cyanoalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmercapto, -CN oder -CF<sub>3</sub> substituiertes Phenyl, substituiertes Benzyl, substituiertes Phenylethyl oder substituiertes Phenylpropyl bedeuten;

Q<sub>1</sub> ein über ein Kohlenstoffatom gebundener, quaternärer N-heteroaromatischer Rest mit 5 bis 21 C-Atomen und einer (= N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>)-) Gruppe darstellt;

Q<sub>2</sub> unabhängig die Bedeutung von Q<sub>1</sub> hat oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Cyanoalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert sind;

R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl ist;

X das Anion einer einbasigen Säure bedeutet; und n 1 oder 2 ist.

Alkylgruppen oder Alkylgruppen enthaltende Reste weisen bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 6 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome auf.

Alkylgruppen sind zum Beispiel Methyl, Ethyl, die verschiedenen Isomeren von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl.

Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy, die verschiedenen Isomeren von Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy.

Beispiele für Halogenalkyl und Halogenalkoxy sind 1,1,2,2-Tetrafluorethyl, Pentafluorethyl, Difluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, Pentafluorethoxy.

Hydroxyalkyl kann z. B. Hydroxyethyl, 3-Hydroxyprop-1-yl, 2,3-Dihydroxyprop-1-yl, 2-Hydroxyprop-1-yl, 2-Hydroxybut-1-yl, 3-Hydroxybut-1-yl, 4-Hydroxybut-1-yl sein.

Alkylcarbonyl kann zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, oder Dodecylcarbonyl bedeuten.

Cycloalkylgruppen können zum Beispiel die Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl Gruppe sein.

Alkoxycarbonyl kann zum Beispiel Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Butoxy- oder Dodecyloxycarbonyl bedeuten.

Halogen kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom stehen.

Die Anionen einbasiger Säuren können sich von Mineralsäuren (zum Beispiel Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Perchlorsäure, Schwefelsäuremonoestern, Phosphorsäurediestern, Phosphorsäuremonoestern), Komplexsäuren (zum Beispiel Tetrafluorborosäure, Tetraphenylborosäure, Hexafluorphosphorsäure oder -antimonensäure), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Carbonsäuren, die halogeniert sein können (Ameisensäure, Essigsäure, Mono-, Di- oder Trifluor- oder chloressigsäure) ableiten.

X<sup>-</sup> als Anion bedeutet bevorzugt Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder Alkyl-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, besonders bevorzugt stellt X<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dar.

Die quaternären aromatischen Reste enthalten bevorzugt 5 bis 13 und besonders bevorzugt 5 bis 9 C-Atome.

Die aromatischen Reste enthalten bevorzugt 6 bis 14 und besonders bevorzugt 6 bis 10 C-Atome.

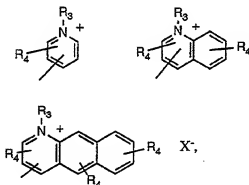
Die aromatischen Gruppen können Phenyl-, Naphthyl-, Anthracenyl-, Phenanthrenyl- oder Pentacenyl-Gruppen sein. Die N-heterocyclischen, aromatischen Gruppen können zum Beispiel die Pyridyl-, Chinolyl-, Isochinolyl-Gruppe sein.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen bei denen Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> die gleiche Bedeutung haben und zwei aromatische Reste mit 5 bis 21 C-Atomen bilden, wobei in beiden Resten ein quaternäres Stickstoff-Atom (= N<sup>+(R<sub>3</sub>)</sup>—) enthalten ist und R<sub>3</sub> bevorzugt für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Alkyl und ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl steht.

Vorteilhaft sind R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl, durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -CN oder -CF<sub>3</sub> substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl bedeuten.

Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> sind als N-heteroaromatische Reste besonders bevorzugt unabhängig voneinander Reste der Formeln

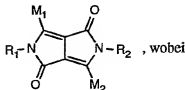


worin R<sub>3</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl ist;

R<sub>4</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylcarbonyl ist und X<sup>-</sup> Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Monoalkylsulfat Anionen sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in an sich bekannter Weise aus bereits bekannten nicht quaternisierten Diketopyrrolopyrrolen erhalten werden (D. Wöhrle, J. Gitzel, J. Chem. Soc. Perkin Trans 11, 1985, Seiten 1171-1177). Die Ausgangsverbindungen (nicht kationische Diketopyrrolopyrrole) sind in der EP-A-00 94911, EP-A-0 133 156 B1 und in der US 5017 706 offenbart und können, wie dort beschrieben, hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Verbindungen der Formel I, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



M<sub>1</sub> ein über ein Kohlenstoffatom gebundener N-heteroaromatischer Rest mit 5 bis 21 C-Atomen und 1 Stickstoff-Atom ist

und M<sub>2</sub> unabhängig die Bedeutung von M<sub>1</sub> hat oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> unabhängig unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Cyanoalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiert sind, mit einer Verbindung der Formel R<sub>3</sub>X. Die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und X haben die vorstehend angegebene Bedeutung.

Die Verbindungen können als farbgebende Körper in elektrochromen Materialien verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend a) eine Verbindung der Formel I,

- b) ein Hilfsredoxsystem aus der Gruppe der Ferrocene, der Ferrocenylate  $Y [Fe(II)(CN)_6]^{2-}$ , wobei  $Y$   $2 NH_4^+$ , 2 Alkalimetallkationen, bevorzugt  $Na^+$ ,  $K^+$ , oder ein Erdalkalimetallkation, bevorzugt  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  bedeutet; oder Ammonium-Eisen-II-sulfat  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ist, das hydratisiert sein kann; c) ein Leitsalz und d) Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, z. B. aus der Gruppe der aliphatischen Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, -Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol und n-Pentanol, aus der Gruppe der Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon oder Methylisobutylketon, der Glykole, wie Ethylenglykol, Ethylenglykol-monomethyl- und monoethylether oder Diethylenglykol, Dioxan, oder Tetrahydrofuran.

Die erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen können z. B. durch Mischen der einzelnen Komponenten (a), (b) und (c) im gewünschten Mengenverhältnis erhalten werden. Sie können aber auch einzeln oder zusammen in einem erfindungsgemäß geeigneten Lösungsmittel d) gelöst werden, und die erhaltene Lösung kann direkt für die gewünschte Anwendung eingesetzt werden.

Die Mengenverhältnisse der Komponente (a) und des Hilfsredoxsystems (b) können variieren, wobei die Verbindungen der Formel I, Komponente (a) zwischen 0,005 Mol/l und 0,035 Mol/l, bezogen auf die Lösung, eingesetzt werden.

Die verwendeten Hilfsredoxsysteme (b) stellen bekannte Verbindungen dar. Zweckmäßig werden sie in reiner Form eingesetzt. Auch die Komponenten (a) der erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen werden zweckmäßig in reiner Form eingesetzt.

Die eingesetzten Ferrocene können mit  $C_1 - C_4$ -Alkyl oder Trimethylsilyl substituiert oder unsubstituiert sein.

Die Konzentration des Hilfsredoxsystems (b) kann variieren; sie kann zwischen 0,001 und 0,1 Mol/l, bevorzugt aber zwischen 0,01 und 0,02 Mol/l, bezogen auf die Lösung liegen. Die Wahl des Redoxsystems (b) ist prinzipiell nicht kritisch. Zweckmäßig wird aber ein Redoxsystem ausgewählt, das im Applikationsmedium löslich ist und dessen Redoxpotential demjenigen der ausgewählten Komponente (a) möglichst nahe liegt. In diesen Fällen kann das angelegte Verfahrenspotential sehr tief gehalten werden.

Die Ferrocenydsalze werden zweckmäßig in wässrigen Systemen oder in Gemischen von Wasser mit organischen in Wasser mischbaren oder teilweise mischbaren Lösungsmitteln eingesetzt. Ferrocen dagegen wird vor allem in organischen Systemen angewendet, obwohl kleine Mengen Wasser auch mitverwendet werden können, solange diese Verbindung gelöst bleibt.

In Frage kommende Leitsalze c) sind alle in der Voltametrie üblich eingesetzten Salze, die im Applikationsmedium Anionen und Kationen erzeugen können, wie z. B.:

Kationen:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $N^+$  ( $C_mH_{2m+1}$ ) $_4$ , wobei  $m$  1, 2, 3 oder 4 ist;  
Anionen:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HO^-$ ;  
Zweckmäßig werden Alkali- oder Tetraalkylammoniumhalogenide, -fluorborate und -perchlorate eingesetzt.

Bei der Wahl des Leitsalzes muß darauf geachtet werden, daß es sich inert verhält und lediglich die Leitfähigkeit im Applikationsmedium erhöht. Die Konzentration des Leitsalzes kann variieren, sie ist jedoch zweckmäßig zwischen ca. 10 bis 100mal, höher als diejenige der Pyrrolpyrrolkomponente a).

Bevorzugt werden als Hilfsredoxsystem b) Kalium- oder Natriumferrocyanid und als Leitsalz c) ein Alkali- oder Tetraalkylammoniumhalogenid, -fluorborat, -hydroxid oder -perchlorat verwendet.

Wie bereits oben erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen als elektrochrome Materialien in verschiedenen Anzeige-Systemen. Sie können hierzu direkt in Lösung in wässrigen oder organischen Systemen, oder Gemischen von Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, verwendet werden.

Für die herzustellende wässrigen Systeme wird zweckmäßig möglichst reines Wasser, z. B. deionisiertes Wasser, verwendet, so daß die Konzentration des Leitsalzes bzw. der Leitsalze bei der Anwendung genau eingestellt bzw. kontrolliert werden kann und Nebenreaktionen an den Elektroden (besonders an der Gegenelektrode) vermieden werden können.

Die verwendeten organischen Systeme sind inerte Lösungsmittel, bevorzugt mit Wasser mischbare oder teilweise mischbare Lösungsmittel, z. B. aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, -Butanol, 2-Butanol, tert.-Butanol und n-Pentanol, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon oder Methylisobutylketon, Glykole, wie Ethylenglykol, Ethylenglykol-monomethyl- und monoethylether oder Diethylenglykol, Dioxan, oder Tetrahydrofuran.

Gemische der oben erwähnten Lösungsmittel mit Wasser sind auch geeignet.

Verschiedene Systeme bzw. Apparaturen können für elektrochrome Anzeigen angewendet werden. Sie sind z. B. in "Displays", Oktober 1983, 221-225, oder Glastechnische Ber. 62 (1989), 38-45 beschrieben. Dabei wird eine sich in einer geeigneten Zelle befindende Lösung einer erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzung zwischen zwei Elektroden (die sogenannte Anzeige-Elektrode und die Gegenelektrode) einer bestimmten Gleichspannung während einer bestimmten Zeit unterworfen, so daß auf, beziehungsweise dicht an der Anzeige-Elektrode die Pyrrolpyrrolkomponente (in gelöster Form farblos bzw. leicht gelblich gefärbt) elektrolytisch reduziert wird und das so erhaltene Produkt farbig wird, wobei die so erzeugte Farbänderung der gewünschten Form an der eingesetzten Anzeige-Elektrode entspricht. Nach Umpolen der Gleichspannung verschwindet die so erzeugte Farbänderung, und das Verfahren kann beliebig wiederholt werden.

Neben der reinen Anzeige von Bildern, Buchstaben oder Zahlen, kann dieses Verhalten auch zu Schaltkreisen z. B. in der Informationsverarbeitung eingesetzt werden. So kann zum Beispiel ein durch die Elektrode gehender oder an ihr reflektierter Lichtstrahl durch periodisches Umpolen der Gleichspannung moduliert werden und dadurch die elektrisch aufmodulierte Information transportiert werden.

Geeignete Anzeige-Elektroden sind transparente bzw. durchsichtige Elektroden z. B. aus Glasträgern, die mit Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), Indiumzinnoxiden, Zinkoxid, Titandioxid, Antimonzinnoxid (NESA), Arsenzinnoxid, Kupferjodid, Cadmiumzinnoxid ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ) und insbesondere Indium- und Zinn-Mischoxide (die sogenannten ITO-Elektroden) beschichtet sind. Als weitere geeignete Elektroden können auch mit sehr dünnen Metallfilmen beschichtete Glasträger verwendet werden.

Geeignete Gegenelektroden, wo eine entsprechende elektrochemische Reaktion stattfindet, sind zweckmäßig auch transparente Elektroden der oben genannten Zusammensetzung. Es können aber auch andere Elektroden, z. B. farbige Elektroden, verwendet werden. In diesem Fall muß zur Abschirmung der Eigenfarbe dieser Elektrode eine für die erfindungsgemäßen in Frage kommenden Ionen durchlässige Membran in der anordnungsgemäßen Lösung zwischen den beiden Elektroden eingebaut werden, so daß Lichtreflexion aus der farbigen Gegenelektrode auf die Anzeige-Elektrode ausgeschlossen werden kann.

Zweckmäßig werden niedrige Gleichspannungen zwischen den beiden Elektroden angelegt, z. B. Gleichspannungen zwischen 0,1 und 10 V, bevorzugt zwischen 0,2 und 5 V, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2,0 V.

Die Form der Anzeigen, insbesondere für Ziffern, kann z. B. mit Hilfe einer 7-Segmenteinrichtung durch geeignete kontrollierte Schaltung der Elektroden entsprechend der Form der gewünschten Ziffern gesteuert bzw. gebildet werden.

Es kann besonders für wäßrige Systeme vorteilhaft sein, wasserlösliche poröse Polymere, wie z. B. Agar, Gallert, Methylcellulose, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidone, in Konzentration von z. B. 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Lösungsmittel- bzw. Wassermenge, zu verwenden. Das Polymer wird zweckmäßig zugesetzt, um die elektrochemisch geänderte farbige Komponente a) an der bzw. in der Nähe der Anzeige-Elektrode festzuhalten. Damit kann vermieden werden, daß sich die farbige Komponente (a) von der Elektrode nicht zu weit entfernt und dadurch nicht zu diffusen bzw. weniger scharfen Bildern führt.

Mit den erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen können verschiedene farbige Anzeigen erhalten werden, z. B. von orange über rote bis violette Anzeigefarben auf einem farblosen Untergrund.

Die erfindungsgemäßen Stoffzusammensetzungen können in verschiedenen Anzeige-Systemen verwendet werden, z. B. zur Erzeugung von Buchstaben, Ziffern und Bildern in Uhren, Anzeigeschildern und -instrumenten, ferner in X-Y-Matrixanzeigen für Bildschirme z. B. für Fernsehapparate basierend auf elektrochromen Anzeigen. Ferner können die erfindungsgemäßen Systeme auch für Smart-Windows (funktionsveränderliche Fenster) angewendet werden. Die erhaltenen Anzeigen sind mehrfarbig, unabhängig vom Beobachtungswinkel gut lesbar und haben einen guten Kontrast. Der damit verbundene Speichereffekt kann anwendungsgemäß auch benützt werden. Außerdem können verschiedenartige Anzeigen durch Einsatz von kleinen Gleichspannungen erzeugt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von elektrochromen Anzeigen, wobei ein erfindungsgemäße elektrochrome Stoffzusammensetzung in einem wäßrigen oder organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, die so erhaltene Lösung zwischen zwei Elektroden angeordnet und an die Elektroden eine Gleichspannung angelegt wird.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind elektrochrome optische Anzeigevorrichtungen und optisch transparente Flächen, die ihre optische Transparenz verändern können und die eine erfindungsgemäße elektrochrome Stoffzusammensetzung enthalten.

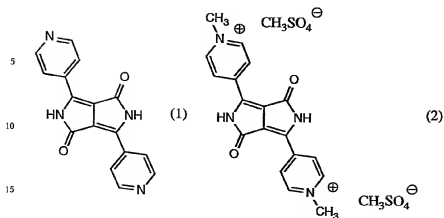
Die Verwendung der Verbindungen der Formel I in elektrochromen Materialien und die Verwendung der elektrochromen Materialien in elektrochromen Anzeige-Systemen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel H1

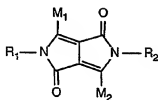
0,036 Mol der Verbindung der Formel (I) werden in einem Kolben mit 100 ml Dimethylformamid vorgelegt und 0,12 Mol Dimethylsulfat zugegeben. Das entstehende rote Reaktionsgemisch wird auf 120°C in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre aufgeheizt und bei dieser Temperatur 25 Stunden reagieren lassen. Man erhält eine Farbänderung nach violett. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, das entstandene Produkt abfiltriert und mit 400 ml Methanol gewaschen. Man trocknet bei 80°C unter Vacuum und erhält eine violette Verbindung der Formel (2) mit einem Schmelzpunkt höher als 290°C.



Beispiele H2–H5

Man verfährt wie in Beispiel H1 angegeben, wobei die in der Tabelle 1 angegebenen Edukte eingesetzt werden.

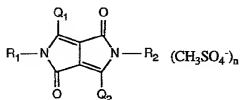
Tabelle 1



Beispiel	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
H2			H	H
H3			H	H
H4			H	H
H5			CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Man erhält die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen.

Tabelle 2



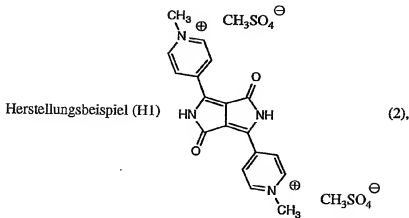
Beispiel	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	n	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Schmelzp.[°]
H2			1	H	H	> 290°
H3			2	H	H	> 290°
H4			2	H	H	280°
H5			2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	> 290°

## Anwendungsbeispiele

## Beispiel A1

Man stellt eine wäßrige Lösung her, die 0,05 molar an der Verbindung (2) aus

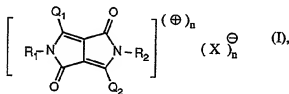




0,01 molar an Kalium-Ferrocyanid ( $K_4Fe(CN)_6$ ), 0,5 molar an Kaliumchlorid und 0,1 molar an Natrium-Hypophosphit ist Gelöster Sauerstoff wird entfernt, indem für 15 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Die Lösung wird zwischen zwei transparente Indium-Zinn-Oxid Elektroden, die einen Abstand von 1,1 mm haben und eine Fläche von  $1\text{ cm}^2$  umschließen, gefüllt. An die Elektroden wird eine elektrische Gleichspannung von 1,5 Volt angelegt, deren Polarität im Abstand von einer Sekunde umgekehrt wird. Man erhält ein Kontrastverhältnis bei 560 nm von 8 und eine Lebensdauer ohne Kontrastminderung von über 1000 Schaltzyklen.

#### Patentansprüche

##### 1. Verbindungen der Formel I



worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_1-C_{14}$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_{14}$ -Cyanoalkyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkoxy,  $C_1-C_{14}$ -Alkylmercapto,  $-CN$  oder  $-CF_3$  substituiertes Phenyl, substituiertes Benzyl, substituiertes Phenylethyl oder substituiertes Phenylpropyl bedeuten;

$Q_1$ : ein über ein Kohlenstoffatom gebundener quaternärer N-heteroaromatischer Rest mit 5 bis 21 C-Atomen und einer ( $=N^+(R_3)-$ ) Gruppe darstellt;

$Q_2$  unabhängig die Bedeutung von  $Q_1$  hat oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei  $Q_1$  und  $Q_2$  unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkoxy,  $C_1-C_{14}$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_{14}$ -Cyanoalkyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkoxyalkyl substituiert sind;

$R_3$  Wasserstoff oder  $C_1-C_{14}$ -Alkyl ist;

$X$  das Anion einer einbasigen Säure bedeutet;

und  $n$  1 oder 2 ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternären N-heteroaromatischen Reste  $Q_1$  5 bis 13 C-Atome und die aromatischen Reste  $Q_2$  6 bis 14 C-Atome enthalten.

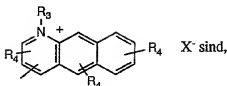
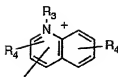
3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternären N-heteroaromatischen Reste  $Q_1$  5 bis 9 C-Atome die aromatischen Reste 6 bis 10 C-Atome enthalten.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $Q_1$  und  $Q_2$  die gleiche Bedeutung haben und zwei aromatische Reste mit 5 bis 21 C-Atomen bilden, wobei in beiden Resten ein quaternärer Stickstoff Atom ( $=N^+(R_3)-$ ) enthalten ist und  $R_3$  bevorzugt für Wasserstoff oder  $C_1-C_{14}$ -Alkyl steht.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{14}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl, durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $-CN$  oder  $-CF_3$  substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl bedeuten.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{14}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl bedeuten;

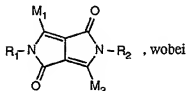
$Q_1$  und  $Q_2$  N-heteroaromatische Reste der Formeln



worin  $R_3$  Wasserstoff oder  $C_1-C_5$ -Alkyl ist;

$R_4$  Wasserstoff,  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkoxy,  $C_1-C_{14}$ -Alkylcarbonyl ist und  $X^-$  als Anion Fluor, Chlor, Brom oder  $C_1-C_5$ -Monoalkylsulfat bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel



$M_1$  ein über ein Kohlenstoffatom gebundener N-heteroaromatischer Rest mit 5 bis 21 C-Atomen und 1 Stickstoff-Atom ist

und  $M_2$  unabhängig die Bedeutung von  $M_1$  hat oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei  $M_1$  und  $M_2$  unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkoxy,  $C_1-C_{14}$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Hydroxyalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_6$ -Cyanoalkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_{14}$ -Alkoxy-carbonyl substituiert sind, mit einer Verbindung der Formel  $R_3X$ ; wobei Reste  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $X$  die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

8. Zusammensetzung, enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I

b) ein Hilfsredoxsystem aus der Gruppe der Ferrocene, der Ferrocyanide  $[Y[Fe(II)(CN)_6]^{2-}]$ , wobei  $Y$   $2 NH_4^+$ , 2 Alkalimetallkationen oder ein Erdalkalimetallkation, bedeutet; oder Ammonium-Eisen-II-sulfat  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  ist, das hydratisiert sein kann;

c) ein Leitsalz und

d) Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel sind.

9. Elektrochrome Materialien gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß a) Verbindungen der Formel I, in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,005 Mol/l und 0,035 Mol/l bezogen auf die Lösung b) das Hilfsredoxsystem zwischen 0,01 Mol/l und 0,02 Mol/l bezogen auf die Lösung und c) das Leitsalz zwischen 0,5 Mol/l und 5 Mol/l bezogen auf die Lösung vorliegt.

10. Elektrochrome Materialien gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsredoxsystem b) Kalium- oder Natriumferrocyanid enthalten ist.

11. Elektrochrome Materialien gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalz c) ein Alkali- oder Tetraalkylammoniumhalogenid, -fluorborat, -hydroxid oder perchlorat enthalten ist.

12. Elektrochrome Materialien gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel  $C_1-C_5$ -Alkohole,  $C_2-C_{12}$ -Glykole,  $C_3-C_{12}$ -Glykolether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Gemische davon verwendet werden.

13. Verfahren zur Herstellung von elektrochromen Anzeigen, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektrochromes Material gemäß Anspruch 8 in einem wäßrigen oder organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, die so erhaltene Lösung zwischen zwei Elektroden angeordnet und an die Elektroden eine Gleichspannung angelegt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch ein wasserlösliches Polymer verwendet wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß transparente Elektroden ITO-Elektroden verwendet werden.

16. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß an die Elektroden eine Gleichspannung zwischen 0,1 und 10 Volt angelegt wird.

17. Elektrochrome optische Anzeigevorrichtungen, optisch transparente Flächen, die ihre optische Transparenz verändern können, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein elektrochromes Material gemäß Anspruch 8

enthalten.

18. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 in elektrochromen Materialien.

19. Verwendung der elektrochromen Materialien gemäß Anspruch 8 in elektrochromen Anzeige-Systemen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65